

⑨日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—52162

⑤Int. Cl.²
B 29 B 1/00識別記号 ⑤日本分類
25(5) B 3庁内整理番号 ⑬公開 昭和54年(1979)4月24日
7005—4F発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭臭気の改善されたエチレン重合体ペレットの
製造方法

⑯特 願 昭52—118433

⑰出 願 昭52(1977)9月30日

⑱発 明 者 小早川成則

市原市不入斗135

同 田村満

千葉県君津郡袖ヶ浦町神納3593
—13

⑲発 明 者 大杉昌司

市原市有秋台西1の9

同 塩野裕幸

市原市不入斗135

同 松水弘

市原市有秋台西1の9

⑳出 願 人 住友化学工業株式会社

大阪市東区北浜5丁目15番地

㉑代 理 人 弁理士 木村勝哉 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

臭気の改善されたエチレン重合体ペレットの
製造方法

2. 特許請求の範囲

エチレン重合体ペレットを20℃以上、当該エチレン重合体の軟化点以下の温度の無臭不活性気体の気流中に滞留させる方法に於て、気体流量については1000ml/T・Hr未満、滞留時間については240Hr未満且つ、温度、気体流量、滞留時間の組合せが次式を満足するような条件範囲で行なうことを特徴とする臭気の改善されたエチレン重合体ペレットの製造方法。

$$t \cdot \exp \left(1.4 \times 10^{-5} W - \frac{18400}{RT} \right) \geq 1.2 \times 10^{-4}$$

ここで K: 揮発性成分減少比 = $\frac{\text{処理後のペレット中の揮発性成分量}}{\text{処理前のペレット中の揮発性成分量}}$

t: 滞留時間 (Hr)

W: ペレット単位重量当りに対する気体の流量 (ml/T・Hr)

T: 気体の温度 (°K)

R: 気体定数 = 1.987 Cal/mol・°K

を表わす。

3. 発明の詳細な説明

本発明は臭気の改善されたエチレン重合体の製造方法に関する。

従来、ポリエチレンを初めとするエチレン重合体は優れた透明性、柔軟性及び衛生性等の見地から食品類の包装材料として広く使用されている。しかしながら、樹脂類にはそれぞれ特有の臭気があるため食品類の包装材料として使用した場合、内容物に臭気移行して不快感を与え、商品価値を著しく損なうという欠点を有する。特に臭気の移行しやすいビスケット類、乳製品、茶、コーヒー等の包装材料として使用される場合、包装材料の臭気が出る限り少ないことが望ましい。

一般に臭気は分子量300程度以下の揮発性成分がそれ自身の蒸気圧によって空気中に蒸散し、その分子が人間の嗅覚細胞を刺激することによって感知されると言われている。

エチレン重合体のペレット中には、製造工程

中に使用される潤滑油、溶剤、添加剤等が微量含有されており、これらの中の揮発性成分はペレットを成形加工した後も一部は成形品中に残存するため、成形品が食品包装材料として使用される場合には、内容物に臭気移行し商品価値を損なう。

従って、原料ペレットの段階でその中に含まれる臭気の原因となるような揮発性成分の含有量を減少させておけば成形品の臭気も改善される。

本発明者らはエチレン重合体ペレットを20℃以上当該エチレン重合体の軟化点以下の温度の無臭不活性気体の気流中に気体流量については1000 ml/T・Hr未満、滞留時間については240 Hr未満且つ温度、気体流量、滞留時間の組合せが次式を満足するような条件範囲で滞留させることによりペレットの臭気を大幅に改善することが出来ることを見出した。

即ち、本発明の目的は食品包装材料に適した臭気の改善されたエチレン重合体ペレットを製

造する方法を提供することにある。

本発明に使用するエチレン重合体は、エチレンの単独重合体に限らず、他の α -オレフィン類、酢酸ビニル、アクリル酸エステル等を含む共重合体あるいはこれらのブレンド物であってもよくこれらのエチレン重合体は先行技術で公知の重合方法によって製造される。

本発明においてペレットは気流の出入口を有する適当な半密閉構造の容器中に滞留させることが出来る。それらの容器の例としてはサイロ、ホッパー、タンクが挙げられる。

気流の温度は当該エチレン重合体の軟化点以下でなければならない。軟化点以上の温度では容器内のペレットは自重によって融着を起こし容器からの排出不能或いは作業上のトラブルを生じる。

また20℃未満の温度ではペレット中の揮発性成分の拡散が遅く本発明の目的に対し充分な効果が得られない。

本発明に使用する無臭不活性気体は窒素、空

気、二酸化炭素、ヘリウム等の中から任意に選択することが出来る。

気流の流量及び滞留時間については次のように決定される。

ペレット中の揮発性成分は、重合体の非晶部分中を拡散し、ペレット表面へ浸出する。浸出した揮発性成分はペレット周囲の雰囲気と平衡に達するまでそれ自身の蒸気圧によって周囲の気体中へ蒸散する。

本発明者らはペレット中の拡散速度は温度によって支配され、ペレット表面からの蒸散速度は半密閉系に於てはペレット周囲の気体の置換速度、すなわち気流の流量及び温度によって支配され、ペレットからの揮発性成分の全脱気速度は次式に従うことを見出した。

$$\log K = -5 \times 10^{-4} \cdot t \cdot \exp \left(1.4 \times 10^{-3} W - \frac{13400}{RT} \right) \dots (1)$$

ここで K: 揮発性成分減少比 = $\frac{\text{処理後のペレット中の揮発性成分量}}{\text{処理前}}$

t: 滞留時間 (Hr)

W: ペレット単位重量当りに対する気流の流量 (ml/T・Hr)

T: 気流の温度 (°K)

R: 気体定数 = 1.987 cal/mol·°K

ところで臭気の強さと臭気物質濃度との関係については Weber-Fechner の法則、臭気強度 $\propto \log$ (臭気物質濃度) がある程度当てはまると言われており、臭気物質濃度が最初の 1/4 以下に減少すれば臭気が減少したと感知できる。

従って、本発明の目的に対しては $K \leq 0.25$ とする必要がある。この数値を代入して(1)式を変形すると(2)式が得られる。

$$t \cdot \exp \left(1.4 \times 10^{-3} W - \frac{13400}{RT} \right) \geq 1.2 \times 10^{-4} \dots (2)$$

従って本発明の目的達成のためには温度、気体流量、滞留時間の組合せが(2)式を満足しなければならない。但し、経済効率の点から、気体の流量については 1000 ml/T・Hr 以上、滞留時間については 240 Hr 以上の条件は実質的に意味がない。

以下、実施例により本発明を説明する。

実施例 1

気流の出入口を有する内容積 600 ml の円

筒形容器中に低密度ポリエチレン・ペレット
(MI=2.0、密度=0.924 g/cc) 200 gを
入れ温度60℃に加熱した空気をペレットの
単位重量当りに対して100 ml/T・Hrの割合で
流しながらペレットを20 Hr 滞留させる。

上記の処理条件について(2)式の左辺を計算
すると

$$t \exp \left(1.4 \times 10^{-5} W - \frac{13400}{RT} \right) \\ = 20 \exp \left(1.4 \times 10^{-5} \times 100 - \frac{13400}{1.987 \times 888} \right) = 8.7 \times 10^{-8} > 1.2 \times 10^{-8}$$

となり、所定の条件を満足している。

実施例 2

実施例 1 と同一試料について同様の方法で
温度25℃に加熱した空気をペレットの単位
重量当りに対して100 ml/T・Hrの割合で流し
ながらペレットを100 Hr 滞留させる。

上記の処理条件について(2)式の左辺を計算
すると

$$t \exp \left(1.4 \times 10^{-5} W - \frac{13400}{RT} \right)$$

と

$$t \exp \left(1.4 \times 10^{-5} W - \frac{13400}{RT} \right) \\ = 6 \exp \left(1.4 \times 10^{-5} \times 200 - \frac{13400}{1.987 \times 888} \right) \\ = 1.8 \times 10^{-8} > 1.2 \times 10^{-8}$$

となり所定の条件を満足している。

比較例 2

実施例 1 と同様の方法で温度60℃に加熱
した空気をペレットの単位重量当りに対して
20 ml/T・Hr 割合で流しながらペレットを6
Hr 滞留させる。

上記の条件について(2)式の左辺を計算する
と

$$t \exp \left(1.4 \times 10^{-5} W - \frac{13400}{RT} \right) \\ = 6 \exp \left(1.4 \times 10^{-5} \times 20 - \frac{13400}{1.987 \times 888} \right) \\ = 1.0 \times 10^{-8} < 1.2 \times 10^{-8}$$

となり所定の条件を満足していない。

実施例 4

エチレン-酢酸ビニル共重合体ペレット

特開昭54-52162(3)

$$= 100 \exp \left(1.4 \times 10^{-5} \times 100 - \frac{13400}{1.987 \times 298} \right) = 1.7 \times 10^{-7} > 1.2 \times 10^{-8}$$

となり、所定の条件を満足している。

比較例 1

実施例 1 と同一試料について同様の方法で
温度25℃に加熱した空気をペレットの単位
重量当りに対して100 ml/T・Hrの割合で流し
ながらペレットを20 Hr 滞留させる。

上記の条件について(2)式の左辺を計算する
と

$$t \exp \left(1.4 \times 10^{-5} W - \frac{13400}{RT} \right) \\ = 20 \exp \left(1.4 \times 10^{-5} \times 100 - \frac{13400}{1.987 \times 298} \right) = 0.24 \times 10^{-7} < 1.2 \times 10^{-8}$$

となり所定の条件を満足していない。

実施例 8

実施例 1 と同一試料について同様の方法で
温度60℃に加熱した空気をペレットの単位
重量当りに対して200 ml/T・Hrの割合で流し
ながらペレットを6 Hr 滞留させる。

上記の条件について(2)式の左辺を計算する

(MI=2.0、密度=0.98 g/cc、酢酸ビニル
含有率=5%)について実施例 1 と同様の方
法で温度40℃に加熱した空気をペレットの
単位重量当りに対して100 ml/T・Hrの割合で
流しながらペレットを40 Hr 滞留させる。

上記の条件について(2)式の左辺を計算すると

$$t \exp \left(1.4 \times 10^{-5} W - \frac{13400}{RT} \right) \\ = 40 \exp \left(1.4 \times 10^{-5} \times 100 - \frac{13400}{1.987 \times 818} \right) \\ = 2.0 \times 10^{-7} > 1.2 \times 10^{-8}$$

となり、所定の条件を満足している。

比較例 8

実施例 4 と同一試料について、実施例 1 と
同様の方法で温度40℃に加熱した空気をペ
レットの単位重量当りに対して100 ml/T・Hr
の割合で流しながらペレットを10 Hr 滞留さ
せる。

上記の条件について(2)式の左辺を計算すると

$$t \exp \left(1.4 \times 10^{-5} W - \frac{13400}{RT} \right)$$

$$=10 \exp(1.4 \times 10^{-3} \times 100 - \frac{18400}{1987 \times 813})$$

$$=0.5 \times 10^{-3} < 1.2 \times 10^{-3}$$

となり、所定の条件を満足していない。

実施例1～4及び比較例1～8の条件で処理を行なったペレットについて同一試料の未処理ペレットと、臭気を官能検査によって比較した結果は表-1の如くであった。

この結果から、明らかに処理条件の組合せが(2)式を満足している場合にはペレットの臭気が改善されている。

表-1

試料	実施例又は比較例No.	処理条件			臭気
		温度(℃)	流量(L/Hr)	滞留時間(Hr)	
低密度ポリエチレン	未処理				不良
	実施例1	60	100	20	良
	" 2	25	100	100	良
	比較例1	25	100	20	不良
	実施例8	60	200	6	良
	比較例2	60	20	6	不良
エチレン-酢酸ビニル共重合体	未処理				不良
	実施例4	40	100	40	良
	比較例8	40	100	10	不良

手続補正書(自発)

昭和58年4月5日

特許庁長官 熊谷 善二 殿

1. 事件の表示

昭和52年 特許願第118488号

2. 発明の名称

臭気の改善されたエチレン重合体ペレットの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 本人

住 所 大阪市東区北浜5丁目15番地

名 称 (209) 住友化学工業株式会社

代表者 土 方 武

4. 代理人

住 所 大阪市東区北浜5丁目15番地

住友化学工業株式会社内

氏 名 弁理士(6146) 木村勝哉(ほか1名)

TEL (03) 220-3404 東京通商光(03) 278-7686

特開昭54-52162(4)
(注) 各試料ペレット100gを三角フラスコ

に入れ密栓し、100℃、1Hr加熱後、常温まで冷却する。これを10人のパネラーにより、未処理ペレット及び処理後のペレットについて臭気の一対比較を行ない、半数以上のパネラーが未処理ペレットと比べて改良効果ありと判定した場合を良とする。

以 上

5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲および発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

明細書の特許請求の範囲および発明の詳細な説明の欄を次のとおり補正する。

- (1) 明細書の特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。
- (2) 明細書第6頁第2行目の「OK」を「°K」に補正する。

以 上

特許請求の範囲

エチレン重合体ペレットを20℃以上、当該エチレン重合体の軟化点以下の温度の無臭不活性気体の気流中に滞留させる方法に於て、気体流量については1000 m³/T Hr未満、滞留時間については240 Hr未満且つ、温度、気体流量、滞留時間の組合せが次式を満足するような条件範囲で行なうことを特徴とする臭気の改善されたエチレン重合体ペレットの製造方法。

$$t \cdot \exp \left(14 \times 10^{-3} W - \frac{18400}{RT} \right) \geq 12 \times 10^{-3}$$

ここで t: 滞留時間 (Hr)

W: ペレット単位重量当りに対する気流の流量

(m³/T・Hr)

T: 気流の温度 (°K)

R: 気体定数 = 1.987 Cal/mole・°K

(単位)



(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **54052162 A**(43) Date of publication of application: **24.04.1979**(51) Int. Cl **B29B 1/00**(21) Application number: **52118433**(22) Date of filing: **30.09.1977**(71) Applicant: **SUMITOMO CHEM CO LTD**(72) Inventor: **KOBAYAKAWA AKINORI****TAMURA MITSURU****OOSUGI MASASHI****SHIONO HIROYUKI****MATSUMIZU HIROSHI****(54) PREPARATION OF ETHYLENE POLYMER
PELLETS HAVING IMPROVED ODOR****(57) Abstract:**

PURPOSE: To prepare deodorized pellets of ethylene polymer suitable for food packaging use, by exposing raw ethylene polymer pellets to an odorless inert gas stream of a specific flow rate for a specific time.

CONSTITUTION: Ethylene polymer pellets are

charged in a semi-closed vessel such as silo, and deodorized by treating with an odorless inert gas such as N_2 and air under the condition given below: The flow rate of the gas $< 1000 m^3/T.Hr$; and the temperature, the gas flow rate, and the treating time satisfy the formula [wherein t is treating time (Hr), W is gas flow rate per unit wt. of pellet ($m^3/T.Hr$), T is temperature of gas ($^{\circ}K$) and R is gas constant, i.e. $1.987 Cal/mol.^{\circ}K$]

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio

